

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ  
ГРУППЫ КАНКРИНИТА**

**К.Г.РАГИМОВ, А.Ф.ШИРИНОВА, Х.Р.САМЕДОВ, М.И.ЧИРАГОВ**  
*Бакинский Государственный Университет*  
e-mail:afashf@rambler.ru

*На основе результатов рентгенструктурных исследований, проведенных в последние годы, уточнены химические составы и некоторые структурные детали минералов группы канкринита. Впервые на основе стабильных структурных модулей, кристаллохимически проанализировано строение тетраэдрических каркасов, роль и позиции крупных щелочных катионов и внутрипустотных анионных групп, таких как  $CO_3^-$ ,  $SO_4^-$ ,  $BO_3^-$  и  $NO_3^-$ . Проведенный кристаллохимический анализ позволяет предсказать направленность структурных превращений и установить химический состав и структуры продуктов превращения минералов.*

В различных научных источниках химический состав минералов группы канкринита представлен недостаточно корректно /1,2/. В группу канкринита включены алюмосиликаты венкит  $Ba_2Ca_2/AlSiO_4/6(SO_4)(OH)_2$  (параметры гексагональной ячейки  $a=13.53$ ,  $c=7.27\text{Å}$ ,  $z=2$ ; простр.группа  $P6_3$ , К- дэвинит  $K_2Na_4Ca_2/AlSiO_4/6(SO_4)(OH)_2$  (параметры гексагональной ячейки  $a=12.93$ ,  $c=5.36\text{Å}$ ;  $z=1$ ; простр.группа  $P6_3$ ). В данной работе, с учетом результатов новых структурных расшифровок и изученных разновидностей канкринита, обосновываются кристаллохимические особенности минералов этой группы. Подобным исследованием уточняются химические составы минералов группы канкринита и устанавливаются типы или формы изоморфного замещения в структурах этих минералов.

Как видно из табл.1, у минералов группы канкринита параметры гексагональной ячейки изменяются в зависимости от размера крупного катиона или анионной группы, тогда как симметрия структур сохраняется. Кристаллохимические особенности формирования структур минералов группы канкринитов показывают, что их химические составы состоят из двух электронных нейтральных структурных модулей (табл.1), где стабильным модулем является Na-алюмосиликатный каркас с составом  $Na_6Al_6Si_6O_{24}$ . В выделенном модуле соотношение  $Na:(Si, Al)=1:2(6:12)$  сохраняется во всех фазах. В двенадцатичленной пустоте каркаса двум тетраэдрам соответствует один атом натрия. Если анализировать структуры разновидностей канкринита, то можно установить, что основным структурным элементом тетраэдрического каркаса является диортогруппа, состоящая из Al- и Si- тетраэдров, с составом  $/AlSiO_7/$ .

Таблица 1

**Кристаллоструктурные данные минералов группы канкринита**

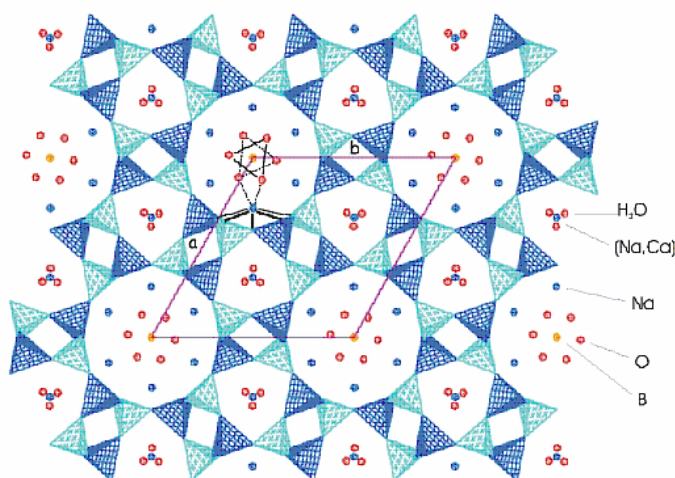
№	Название и химические составы минералов	Структурные модули минералов группы канкринита	Параметры гексагональной ячейки (Å)		Пр.гр.	Z
			a	c		
1	Канкринит $\text{Ca}_2/\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}/$ $(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Ca}_2 (\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	12.78	5.19	P6 <sub>3</sub>	1
2	Гидроканкринит $\text{Na}_{1,5}/\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}/$ $(\text{OH})_{1,5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Na}_{1,6} (\text{OH})_{1,5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12.678	5.179	P6 <sub>3</sub>	1
3	Азотоканкринит $\text{Na}_{1,6}/\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}/$ $(\text{NO}_3)_{1,6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Na}_{1,6} (\text{NO}_3)_{1,6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.65	5.182	P6 <sub>3</sub>	1
4	Боратоканкринит $(\text{Na}, \text{Ca})_2/\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}/$ $(\text{BO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot (\text{Na}, \text{Ca})_2 (\text{BO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.745	5.180	P6 <sub>3</sub>	1
5	Сульфатоканкринит (синтетический) $\text{Ca}_2/\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}/$ $(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Ca}_2 (\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	12.74	5.19	P6 <sub>3</sub>	1
6	$\text{Na}_2/\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}/$ $(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.81	5.29	P6 <sub>3</sub>	1
7	$\text{Eu}_2/\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}/$ $(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Eu}_2 \text{SO}_4 (\text{OH})_2$	12.69	5.18	P6 <sub>3</sub>	1
8	Вишневит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2$ $/\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}/$ $(\text{SO}_4, \text{CO}_2, \text{Cl}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot (\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2 (\text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl})$ $5\text{H}_2\text{O}$	12.789	5.236	P6 <sub>3</sub>	1
9	Ge-канкринит $\text{Na}_2/\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}/$ $\text{Ge}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Na}_2\text{Ge}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.023	5.204	P6 <sub>3</sub>	1

Каждая подобная диортогруппа связана с одним атома натрия, где три расстояния атомов натрия с кислородами диортогруппы в пределах 2.373-2.433 Å, остальные расстояния более удлиненные 2.892-2.921 Å. С учетом указанной структурной особенности можно предположить, что в структуре минералов группы канкринита в качестве родоначального минала выделяется смешанная анионная группа, с составом  $[\text{NaAlSiO}_7]^{6-}$ . Связанные винтовой осью 6<sub>3</sub> структурные миналы образуют 12-членные кольца с составом  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{36}$ . Эквивалентные кольца, повторяясь параметром  $c$  формируют ствол-колодец с 12-членным сечением или крупной гексагональной пустотой с составом  $[\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{30}]^{12-}$  или  $6 \text{ NaAlSiO}_7 \rightarrow \text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{30} + 12\text{O}^{2-} /3/$ . Описанный трубчатый радикал, конденсируясь со свободными кислородами тетраэдров, создает алюмокремнекислородный каркас с составом  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$  с 12-, 6- и 4-членными полостями, который хорошо демонстрируется в структуре боратоканкринита (рис.1). Объем 4-х членных пустот недостаточен для размещения крупных катионов или анионных групп. Кроме гидроканкринита, в остальных разновидностях этого минерала 12-членные гексагональные полости блокированы различными анионными группами, такими как -  $\text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{NO}_3$ . В структуре гидроканкринита подобные пустоты заполняют  $(\text{OH})$  – группы или молекулы воды. В структуре Ge-канкринита каркас образует более крупные тетраэдрические катионы ( $r_{\text{Ge}^{4+}}=0.53 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{Al}^{3+}}=0.57 \text{ Å}$ ) и следовательно, объем гексагональных полостей увеличивается и пустоты заполняют более крупные анионные группы с составом  $\text{Ge}(\text{OH})_6 /4/$ .

В структурах всех разновидностей канкринита в шестичленных пустотах располагаются крупные щелочные и щелочноземельные катионы, вернее атомы натрия и кальция. В ряде работ [1,2] представляется, что в шестичлен-

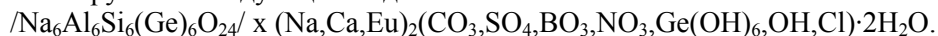
ных каналах располагаются более крупные катионы – калий или барий. Расшифровка структуры боратоканкринита [3] показала, что в шестичленных каналах из восьми М-О расстояний с мостиковыми кислородами, четыре в пределах 2.351-2.389 Å, что недопустимо для К-О и Ва-О расстояний. Размеры К, Ва полиэдров (восьмивершинников) также несоизмеримы с диортогруппой Al и Si – тетраэдров. Поэтому образование К или Ва- формы канкринита кристаллохимически маловероятно.

В шестичленных пустотах образуется дефект как в катионных позициях, так и в позициях молекул воды. Крупные катионы в шестичленных пустотах статистически разупорядочены. Вокруг катионов мостиковые кислороды и молекулы воды создают координационный полиэдр – дитригональную дипирамиду (рис.1). На вершинах последней располагается молекула воды, связываясь с которой эквивалентные полиэдры создают цепочки вдоль параметра с.



**Рис. 1.** Структура боратоканкринита

Кристаллоструктурные особенности канкринита и его разновидностей позволили представить общую кристаллохимическую формулу минералов данной группы в следующем виде:



Таким образом, с учетом структурных особенностей была уточнена и дополнена минералогическая группа канкринита. Подобный кристаллохимический анализ позволяет однозначно определить роль катионов и анионных групп, а также дает возможность предсказать направленность превращений минералов, установить химические составы и структуры продуктов превращения силикатов и алюмосиликатов с крупными катионами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д.Ж. Породообразующие минералы. М., «Мир», т.IY, 1966
2. Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии. М., «Мир», 1966
3. Ширинова А.Ф., Хрусталев В.Н., Самедов Х.Р., Чирагов М.И. Гидротермальный синтез и

кристаллическая структура боратоканкринита  $(\text{Na,Ca})_2[\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6]\text{BO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Кристаллография. М.: 2006, т.51, №1, с.69-72.

4. Белоконева Е.Л., Уварова Т.Г., Демьянец Л.Н. Кристаллическая структура синтетического Ge – канкринита  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24})\text{Ge}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Кристаллография. М.: 1986, т.31, вып.5, с.874-878.

## **KANKRİNİT QRUPU MİNERALLARININ KRİSTALLOKİMYƏVİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ**

**K.Q.RƏHİMOV, A.F.ŞİRİNOVA, X.R.SƏMƏDOV, M.İ.ÇİRAQOV**

### **XÜLASƏ**

Son illərdə aparılmış rentgenstruktur tədqiqatların nəticələri əsasında kankrinit qrupu minerallarının kristallokimyəvi xüsusiyyətləri araşdırılmış, qrupa daxil olan mineralların kimyəvi tərkibi və bəzi struktur əlamətləri dəqiqləşdirilmişdir. Kankrinit qrupu minerallarının kristallokimyasının ilk dəfə stabil quruluş modulları əsasında araşdırılması nəticəsində tetraedrik karkasların və karkas boşluqlarında yerləşən qələvi kationların,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{BO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  anion qruplarının quruluşdakı roluna və vəziyyətinə aydınlıq gətirilmişdir. Göstərilən araşdırmalar minerallarda quruluş çevrilmələrinin istiqamətini, çevrilmə məhsullarının kimyəvi tərkibini və quruluşunu müəyyən etməyə imkan verir.

## **CRYSTAL-CHEMICAL FEATURES OF MINERALS GROUPS KANKRINITE**

**K.G.RAGIMOV, A.F.SHIRINOVA, H.R.SAMEDOV, M.I.CHIRAGOV**

### **SUMMARY**

On the basis of results rentgenostructure the researches which have been lead last years, chemical compounds and some structural details of minerals of group kankrinite are specified. For the first time on the basis of stable structural modules, crystal-chemically the structure tetrahedric skeletons, a role and a position large alkaline cations and inside hollow anions groups, such as  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{BO}_3^-$  and  $\text{NO}_3^-$  is analysed. Lead crystal-chemical analysis allows to predict an orientation of structural transformations and will establish a chemical compound and structures of products of transformation of minerals.